

RESIN FOR HIGH-REFRACTIVE INDEX PLASTIC LENS

Patent Number: JP63130614
Publication date: 1988-06-02
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 04
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP63130614
Application Number: JP19860276792 19861121
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/32; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents: JP1957183C, JP6089097B

Abstract

PURPOSE: To obtain the title resin which is light and lowly dispersive, excels in transparency, impact resistance, weathering resistance and processability and is suitable for spectacle lenses, camera lenses, etc., by reacting a specified polythiol with an aliphatic or alicyclic polyisocyanate.
CONSTITUTION: A polythiol (A) of the formula (wherein R is Cl, Br, CH₃ or C₂H₅, X is O or S, m is 0-1, n is 0-2, p is 2-4 and q is 0-4), e.g., 1,3-bis(mercaptomethyleneoxy)benzene, is mixed with an aliphatic or alicyclic polyisocyanate (B) (e.g., hexamethylene diisocyanate) in an amount to provide an NCO to SH molar ratio of 0.5-3.0 and, optionally, pentaerythritol tetrakis(mercaptopropionate), etc., (C) as a crosslinking agent (in this case, the amount of component B is increased so as to give an NCO to SH+OH molar ratio of 0.5-3.0), and the obtained mixture is poured into a family mold treated with a mold release and cured by heating.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-130614

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月2日

C 08 G 18/32
G 02 B 1/04

NDS

7311-4J
7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ用樹脂

⑯ 特 願 昭61-276792

⑰ 出 願 昭61(1986)11月21日

⑱ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県鎌倉市台4-5-45
 ⑱ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510番地
 ⑱ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10
 ⑱ 発 明 者 永 田 輝 幸 福岡県大牟田市白金町154番地
 ⑱ 発 明 者 梶 本 延 之 福岡県大牟田市平原町300番地
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

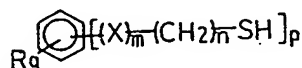
明 細 書

1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 I



(式中、Rは塩素もしくは臭素原子、又はメチル基もしくはエチル基を、Xは酸素原子もしくは硫黄原子を示し、mは0~1の整数、nは0~2の整数、pは2~4の整数、qは0~4の整数を示す)で表されるポリチオール少なくとも一種以上と、脂肪族系もしくは脂環族系ポリイソシアネートの少なくとも一種以上とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高屈折率で低分散、軽量かつ透明性、耐衝撃性、耐候性にすぐれたプラスチックレン

ズ用樹脂に関するものである。

プラスチックレンズは無機レンズに比べ、軽量で割れにくく、染色が可能のため、近年眼鏡レンズ、カメラレンズや光学素子に普及しはじめている。

(従来技術)

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(以下C R-39と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量なこと、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特徴を有しているが、屈折率が無機レンズ($n_d = 1.52$)に比べ $n_d = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとしてイソシアネート化合物とジ

エチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭57-136601、特開昭57-136602）、またはテトラブロムビスフェノールAなどのハロゲン原子を有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭58-164615）や硫黄を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭60-194401、特開昭60-217229）より得られるウレタン樹脂やイソシアネート化合物と脂肪族ポリチオールとの反応（特開昭60-199016）より得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂は公知である。

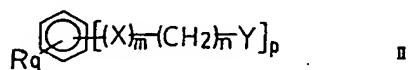
（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、これらのウレタン系樹脂は高屈折率を得るには限界が有り、たとえ得られたとしても分子内にハロゲン原子や芳香環を導入せねばならず、得られる樹脂が着色するという外觀上の欠点があり、また、プラスチックレンズの利点である軽量性が損なわれる。さらに、光の分散の度合いを示すアッペ数小さくなり、光学樹脂として不適当な場合が多い。

（問題点を解決するための手段）

ものである。

本発明における一般式Iで表される化合物のうち、nが1または2の化合物は一般式II

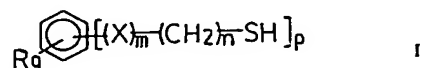


（式中、Rは塩素もしくは臭素原子、又はメチル基もしくはエチル基を、Xは酸素原子もしくは硫黄原子を、Yは塩素、臭素又はヨウ素原子を示し、mは0～1の整数、nは0～2の整数、pは2～4の整数、qは0～4の整数を示す）で表される化合物をメタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、又はN,N'-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒中で、チオ尿素と反応させた後、苛性ソーダや苛性アルカリ等の無機塩基、またはトリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基で加水分解して得ることができる。

このようにして得られる一般式Iの化合物は、具体的には1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベン

ゼン、1,2-ビス（メルカプトメチレン）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトメチレン）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトメチレン）ベンゼン、1,2-ビス（メルカプトエチレン）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトエチレン）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトエチレン）ベンゼン、1,2-ビス（メルカプトメチレンオキシ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトメチレンオキシ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトメチレンオキシ）ベンゼン、1,2-ビス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベン

すなわち、本発明は一般式I



（式中、Rは塩素もしくは臭素原子、又はメチル基もしくはエチル基を、Xは酸素原子もしくは硫黄原子を示し、mは0～1の整数、nは0～2の整数、pは2～4の整数、qは0～4の整数を示す）で表されるポリチオールの少なくとも一種以上と、脂肪族系もしくは脂環族系ポリイソシアネートの少なくとも一種以上とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂を提供する

ゼン、1,2-ビス（メルカプトメチレン）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトメチレン）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトメチレン）ベンゼン、1,2-ビス（メルカプトエチレン）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトエチレン）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトエチレン）ベンゼン、1,2-ビス（メルカプトメチレンオキシ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトメチレンオキシ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトメチレンオキシ）ベンゼン、1,2-ビス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、1,2-ビス（メルカプトメチレンチオ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトメチレンチオ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトメチレンチオ）ベンゼン、1,2-ビス（メルカプトエチレンチオ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカプトエチレンチオ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカプトエチレンチオ）ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベン

ゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス

メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン等の化合物、ならびにそれらの塩、塩素化物、臭素化物、メチル化物、エチル化物等、例えば、3-クロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、4-クロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、3,5-ジクロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、3,4,5-トリブロム-1,2-ジメルカプトベンゼン、5-メチル-1,3-ジメルカプトベンゼン、5-エチル-1,3-ジメルカプトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカプトメチレン)ベンゼン等の化合物が挙げられる。

脂肪族系もしくは脂環族系ポリイソシアネートは、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフロンジイソシアネート、メチルシクロ

(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メ

ヘキサンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシ

アネートエチル) - ビシクロ - (2,2,1) - ヘブタン、2 - イソシアネートメチル - 3 - (3 - イソシアネートプロピル) - 6 - (2 - イソシアネートエチル) - ビシクロ - (2,2,1) - ヘブタン、2 - イソシアネートメチル - 2 - (3 - イソシアネートプロピル) - 5 - (2 - イソシアネートエチル) - ビシクロ - (2,2,1) - ヘブタン、2 - イソシアネートメチル - 2 - (3 - イソシアネートプロピル) - 6 - (2 - イソシアネートエチル) - ビシクロ - (2,2,1) - ヘブタン等の化合物があげられる。

これら、一般式Ⅰで表されるポリチオール、の少なくとも一種以上と、脂肪族もしくは脂環族系ポリイソシアネートの少なくとも一種以上の使用割合は、 NCO/SH モル比率が0.5～3.0の範囲内、好ましくは0.5～1.5の範囲内である。

また、本発明において、樹脂の架橋度を上げるために、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトール

ルテトラキス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトプロピオネート)、ピロガロール等のポリオール、ポリチオールを混合して使用してもよい。その際、モノマー全体で $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ モル比が0.5～3.0の範囲内、好ましくは0.5～1.5の範囲内になるようにポリイソシアネートを増量する。

また、本発明においては、耐光性改良のため紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、螢光染料などの添加剤を必要に応じて適宜加えてもよい。

本発明のレンズ用樹脂の作製は、一般式Ⅰで表されるポリチオールの少なくとも一種以上と、一般式Ⅱで表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上、および必要に応じて前述のポリオールやポリチオールの架橋剤を混合し、公知の注型重合法、すなわち離型処理をしたガラス製または金属製のモールドと、テフロン製又は塩ビ製のガasketとを組み合わせたモールド型の中に注入し、加熱して硬化させる。

反応温度、および反応時間は使用するモノマー

れないものを良(○)とした。

実施例 1

ヘキサメチレンジイソシアネート 8.4g (0.05モル) と m -キシリレンジチオール 8.5g (0.05モル) を室温で混合し、均一とした後、シリコン系統付タイプの離型剤で処理したガラスモールドと、テフロン製がガasketよりなるモールド型の中に注入した。次いで40℃で3時間、60℃で2時間、80℃で2時間、100℃で2時間加熱を行い硬化させた。こうした得られたレンズは、無色透明で加工性、耐衝撃性共に良好であった。

実施例 2～12

実施例 1 と同様にして表-1の組成でレンズ化を行い、結果および物性を表-1に示した。

の種類によって違うが、一般には -20～150℃、0.5hr～72hrである。

(効果)

本発明のレンズ用樹脂は、無透明で高屈折率を有し、屈折率の割には低分散、低比重である。さらに、玉摺りなどの加工性および耐衝撃性に優れており、眼鏡レンズ、カメラレンズおよびその他の光学素子に用いる好適な樹脂である。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に示す。

なお、実施例で得られたレンズ用樹脂の屈折率、アッペ数、玉摺り加工性、耐衝撃性の試験法は下記の試験法によった。

屈折率、アッペ数：ブルリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

加工性：眼鏡レンズ加工用の玉摺り機で研削し研削面が良好なものを良(○)、やや良好なものをやや良(△)とした。

耐衝撃性：中心厚が2mmの平板を用いて、FDA規格に従って、鋼球落下試験を行い割

表 1

	イソシアネート	ホリチオール	架橋剤	添加剤	屈折率	アッベ数	比重	加工性	耐水性	外観
実施例1	ヘキサメチレンジイソシアネート (0.05 モル)	1,3-ビス(メルカプトメチレン) ベンゼン (0.05 モル)	-	-	1.62	33	1.31	○	○	透明
2	ペンタメチレンジイソシアネート (0.05 モル)	1,4-ビス(メルカプトメチレン) ベンゼン (0.03 モル)	ペンタエリスリトールテトラキス(メル カプトプロピオネート) (0.01 モル)	-	1.69	37	1.31	○	○	透明
3	メチルシクロヘキサジイソシアネート (0.05 モル)	1,2-ジメルカプトメベンゼン (0.035モル)	トリメチロールプロパン (0.01 モル)	UV 吸収剤	1.59	37	1.32	○	○	透明
4	4,4'-ジシクロヘキシルメタン ジイソシアネート (0.05 モル)	4-メチル-1,2-ジメルカプトメベンゼン (0.035モル)	トリス(3-メルカプト-n-プロピル イソシアネート) (0.01 モル)	-	1.61	36	1.31	○	○	透明
5	イソホロンジイソシアネート (0.05 モル)	2,4,5,6-テトラクロル-1,3-ビス(メルカプト (メルカプトメチレン) ベンゼン (0.035モル)	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) (0.0075 モル)	-	1.62	34	1.37	○	○	透明
6	イソプロピリデン(4-シクロヘ キシイソシアネート) (0.05 モル)	1,2-ビス(メルカプトエチレン) ベンゼン (0.05 モル)	-	-	1.60	36	1.31	○	○	透明
7	1,3-ビス(イソシアナトメチル) シクロヘキサジイソシアネート (0.05 モル)	1,3-ビス(メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン (0.05 モル)	-	-	1.62	33	1.32	○	○	透明
8	1,3,6-ヘキサメチレントリ イソシアネート (0.033モル)	1,3-ビス(メルカプトメチレン) ベンゼン (0.03 モル)	ペンタエリスリトールテトラキス (メ ルカプトプロピオネート) (0.01 モル)	-	1.59	38	1.32	○	○	透明
9	1,8-ジイソシアネート-4- イソシアネートメチルオクタン (0.033モル)	1,3-ジメルカプトベンゼン (0.05 モル)	-	-	1.61	35	1.30	○	○	透明
10	1,6,11-ウンデカトリ イソシアネート (0.033モル)	1,3-ビス(メルカプトメチレンチオ) ベンゼン (0.04 モル)	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) (0.005モル)	-	1.59	37	1.30	○	○	透明
11	2-イソシアネートメチル-3- (3-イソシアネートプロピル)- 5-イソシアネートメチル- ビシクロ-(2,2,1)-ヘプタン (0.033モル)	1,3-ビス(メルカプトメチレン) ベンゼン (0.04 モル)	トリメチロールプロパン (0.005モル)	-	1.59	38	1.31	○	○	透明
12	2-イソシアネートメチル-3- (3-イソシアネートプロピル)- 5-イソシアネートエチル- ビシクロ-(2,2,1)-ヘプタン (0.033モル)	1,4-ビス(メルカプトメチレン) ベンゼン (0.05 モル)	-	-	1.62	32	1.30	○	○	透明